

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001113134
PUBLICATION DATE : 24-04-01

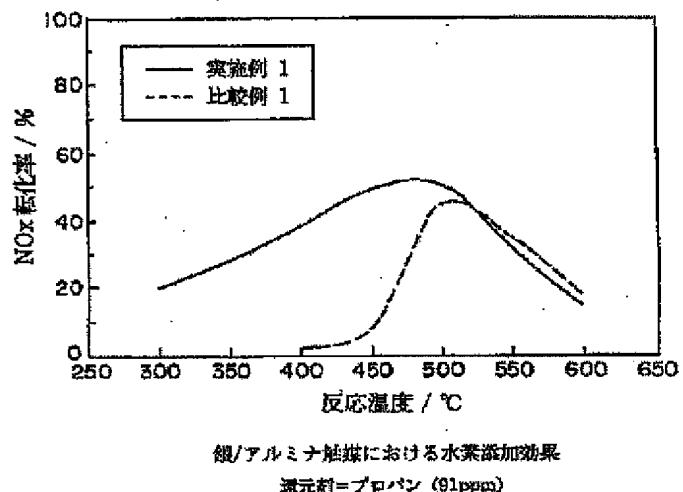
APPLICATION DATE : 20-10-99
APPLICATION NUMBER : 11298937

APPLICANT : TOKYO GAS CO LTD;

INVENTOR : SATOKAWA SHIGEO;

INT.CL. : B01D 53/94 B01J 23/50 F01N 3/08

TITLE : METHOD FOR CLEANING WASTE GAS
CONTAINING NOX



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a method for reductive denitrification by hydrocarbon, at a wide temperature range of 300-600°C by adding hydrogen in the waste gas so as to drastically shift an active temperature region to low temperature side at the time of purifying the gas containing NO_X and oxygen by a silver/ alumina catalyst or an alumina catalyst.

SOLUTION: In the method for cleaning the waste gas containing NO_X and oxygen by the silver/alumina catalyst or the alumina catalyst using the hydrocarbon as a reducing agent, the hydrogen is added to the NO_X-containing waste gas.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-113134

(P2001-113134A)

(43)公開日 平成13年4月24日(2001.4.24)

(51)Int.Cl.⁷

B 0 1 D 53/94
B 0 1 J 23/50
F 0 1 N 3/08

識別記号

Z A B

F I

B 0 1 J 23/50
F 0 1 N 3/08
B 0 1 D 53/36

テーマコード(参考)

Z A B A 3 G 0 9 1
B 4 D 0 4 8
1 0 2 B 4 G 0 6 9

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全8頁)

(21)出願番号

特願平11-298937

(22)出願日

平成11年10月20日(1999.10.20)

(71)出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(72)発明者 里川 重夫

東京都大田区東雪谷2-17-10-103

(74)代理人 100103159

弁理士 加茂 裕邦

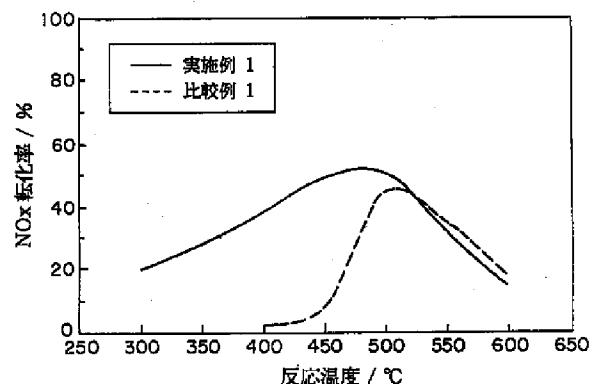
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 NO_x含有排ガスの浄化方法

(57)【要約】

【課題】銀／アルミナ触媒又はアルミナ触媒により酸素を含むNO_x含有排ガスを浄化するに際して、排ガス中に水素を添加することにより、活性温度域を大きく低温側にシフトさせ、300～600℃という幅広い温度範囲で炭化水素による還元脱硝を行う方法を得る。

【解決手段】還元剤として炭化水素を利用する銀／アルミナ触媒又はアルミナ触媒による酸素を含むNO_x含有排ガス浄化方法において、NO_x含有排ガスに水素を添加することを特徴とするNO_x含有排ガス浄化方法。



銀/アルミナ触媒における水素添加効果
還元剤=プロパン (91ppm)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】還元剤として炭化水素を利用する銀／アルミナ触媒による酸素を含むNO_x含有排ガス浄化方法において、NO_x含有排ガスに水素を添加することを特徴とするNO_x含有排ガス浄化方法。

【請求項 2】上記NO_x含有排ガスの温度が300～600℃の範囲である請求項1に記載のNO_x含有排ガス浄化方法。

【請求項 3】還元剤として炭化水素を利用するアルミナ触媒による酸素を含むNO_x含有排ガス浄化方法において、NO_x含有排ガスに水素を添加することを特徴とするNO_x含有排ガス浄化方法。

【請求項 4】上記NO_x含有排ガスの温度が470～670℃の範囲である請求項3に記載のNO_x含有排ガス浄化方法。

【請求項 5】上記添加する水素が、水素又は水素含有ガスである請求項1～4のいずれか1項に記載のNO_x含有排ガス浄化方法。

【請求項 6】上記NO_x含有排ガスの空間速度が2,000～150,000 h⁻¹の範囲である請求項1～5のいずれか1項に記載のNO_x含有排ガス浄化方法。

【請求項 7】上記NO_x含有排ガスが希薄燃焼ガスエンジンからの排ガスである請求項1～6のいずれか1項に記載のNO_x含有排ガス浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルミナに銀を担持させてなる触媒（本明細書中適宜「銀／アルミナ触媒」と略称する）又はアルミナ触媒による新規且つ有用なNO_x含有排ガスの浄化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】産業廃棄物や都市ゴミ等の焼却時においては、それら廃棄物の由来、種類、組成等の如何にもよるが、NO_x（窒素酸化物）やCO（一酸化炭素）、或いはSO_x（SO₂等の硫黄酸化物）、塩化水素や臭気等が生成する。これらを含む排ガスに対して種々の対策が採られ、さらに研究、開発が進められており、この点、自動車や火力発電、またガスエンジン等を使用するコーチェネレーションシステムやGHPシステムから排出される排ガスについても同様である。

【0003】各種排ガス中のそれら有害成分のうちでも、特にNO_xの処理については、いわゆる排煙脱硝技術として各種方法が知られている。そのうちその処理に当たり触媒を使用して浄化する接触還元法は、通常、NO_xを最終的にN₂に変え無害とするものであるため特に注目される。この接触還元法に使用する触媒としては種々のものがあり、その一種として銀／アルミナ触媒がある。

【0004】接触還元法では触媒のほか別途還元剤が必要であるが、銀／アルミナ触媒は、酸素過剰の排ガスで

も、アルコールやアルデヒドなどの含酸素有機化合物や低級炭化水素を還元剤としてNO_xを効率よく還元除去できることから実用触媒として有力な触媒である。この触媒は、アルコール等の含酸素化合物を還元剤として添加する場合は300～500℃程度という低温領域でNO_xを還元除去することができ、排ガス中の残留炭化水素を還元剤とした場合は400℃程度から600℃程度という高温領域でNO_xを還元除去することができる。

【0005】銀／アルミナ触媒上で、炭化水素を還元剤としてNO_xを還元除去するには上記のように400℃程度以上の温度が必要であり、実質的には450℃程度以上でないと十分な性能は發揮しない。一方、例えば希薄燃焼ガスエンジンの排ガス温度は、燃焼方式や出力により異なるが、300～600℃程度の範囲である。したがって、比較的排ガス温度の低い希薄燃焼ガスエンジンの場合は、アルコール類などを添加する方法でないと、銀／アルミナ触媒は有効に働くかない。

【0006】このため、前段に炭化水素をアルコール類等の含酸素化合物に変換する触媒を設置することにより、炭化水素を含酸素化合物に変換し、より低温域での脱硝活性を向上させる方法が提案されている。例えば特開平9-141056号は、排ガスに含まれる窒素酸化物を還元剤として炭化水素を用いて接触還元するに際して、第1段階として窒素酸化物と共に炭化水素を含む排ガスを白金、パラジウム等の金属又はその酸化物からなる触媒に接触させて炭化水素を窒素酸化物との選択反応性にすぐれる含酸素有機化合物やより低分子の炭化水素に転換させ、第2段階での窒素酸化物との反応を安定且つ効率よく還元するというものである。

【0007】また特開平9-201515号では、上記第1段階用の触媒として銅イオン、銅酸化物、銅アルミニートを用いている。しかし、これら技術は脱硝反応の低温化には有効と思われるが、該第1段階すなわち含酸素有機化合物やより低分子の炭化水素に転換させるための装置を別途必要とし、また例えば都市ガスを燃料とする場合の残留炭化水素は低級の飽和炭化水素が多く、効率よく含酸素化合物に変換できる触媒はないのが現状である。

【0008】アルミナは、触媒自体としてはもちろん、触媒金属である銀を担持する担体としても有効に使用されるものである。銀／アルミナ触媒を用いた脱硝反応においては、例えば特開平5-92124号に開示されているように、過剰の酸素を含む燃焼排ガスにガス状のアルカン及び／又はアルケンを添加することで排ガス中の窒素酸化物を除去することができる。しかし、同公報の触媒で担体として用いるアルミナに関しては、ただ比表面積についてのみ30 m²/g以上としているだけであり、従来、アルミナ自体の影響は小さいと考えられていた〔宮寺、日本エネルギー学会誌、第73巻、第11号、987～993頁（1994）〕。

【0009】本発明者等は、上記指摘等をも前提に、銀／アルミナ触媒の触媒特性、実用性についてさらに追求したところ、同じ銀／アルミナ触媒であってもアルミナ種の違いによりその触媒能にかなりの差異があり、その原因として原料や製法に由来する不純物の影響があり、しかもこれが SiO_2 、 Na_2O 及び塩素という特定の三成分の影響によることを見い出し、アルミナ中の SiO_2 、 Na_2O 及び塩素を同時に所定値以下にしてなる NO_x 含有排ガス浄化用銀／アルミナ触媒を先に開発している（特願平10—198058号）。

【0010】上記特願平10—198058号の触媒は、アルミナの比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、且つ、アルミナ中の SiO_2 が 180 ppm 以下、 Na_2O が 100 ppm 以下、塩素が 50 ppm 以下であることと特徴とするもので、これにより、 NO_x 浄化効果が改善され、排ガス中の NO_x 濃度が例えば 91 ppm というようにきわめて低い場合にも優れた NO_x 浄化効果を得ることができる。

【0011】これらは触媒自体についての改善であるが、本発明者等は、前段に炭化水素をアルコール類等の含酸素化合物に変換する触媒を設置することなく、銀／アルミナ触媒又はアルミナ触媒のみで有効に脱硝できる手法についてさらに追求したところ、 NO_x 含有排ガス中に水素を添加することにより、脱硝活性温度域を大きく低温側にシフトさせることができるだけでなく、 $300\sim600^\circ\text{C}$ というような低温域から高温域にわたる幅広い温度範囲で炭化水素による還元脱硝ができることを見い出し、本発明に到達するに至ったものである。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、排ガス中に水素を添加することにより、活性温度域を大きく低温側にシフトさせることができるだけでなく、 $300\sim600^\circ\text{C}$ というような低温域から高温域にわたる幅広い温度範囲で炭化水素による還元脱硝を可能とする銀／アルミナ触媒又はアルミナ触媒による酸素を含む NO_x 含有排ガスの浄化方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は（1）還元剤として炭化水素を利用する銀／アルミナ触媒による酸素を含む NO_x 含有排ガス浄化方法において、 NO_x 含有排ガスに水素を添加することを特徴とする NO_x 含有排ガス浄化方法を提供し、また本発明は（2）還元剤として炭化水素を利用するアルミナ触媒による酸素を含む NO_x 含有排ガス浄化方法において、 NO_x 含有排ガスに水素を添加することを特徴とする NO_x 含有排ガス浄化方法を提供する。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明は、触媒として銀／アルミナ触媒又はアルミナ触媒を用い且つ還元剤として炭化水素を用いる酸素を含む NO_x 含有排ガス浄化方法であ

り、 NO_x 含有排ガスに水素を添加することを特徴とする。本発明は、還元剤として炭化水素を利用することが前提であり、そして酸素を含む排ガスに対して、また酸素を過剰に含む排ガスに対して有効に適用される。本発明においてはこれらの排ガスに水素を添加する。還元剤すなわち炭化水素としては、例えはメタン、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、ブタン、イソブタン、ペントンあるいはこれらの2種以上が用いられる。例えは希薄燃焼ガスエンジンからの排ガスには通常これらの炭化水素の1種又は2種以上が含まれているので、これらをそのまま利用することができる。被処理ガス中それらの炭化水素が含まれていない場合には別途添加し、また含まれていても不足の場合はそれを補う量を添加する。

【0015】本発明によれば、 NO_x 含有排ガスに水素を添加することにより、活性温度域を大きく低温側にシフトさせることができるのでなく、触媒として銀／アルミナ触媒を用いた場合には、 300°C という低温域から 600°C という高温域というような幅広い温度範囲で NO_x 転化率 20% 以上を達成することができる。また触媒としてアルミナ触媒を用いた場合には、 $470\sim670^\circ\text{C}$ というような幅広い温度範囲で NO_x 転化率 20% 以上を達成することができる。

【0016】本発明で添加する水素は、排ガスに添加するだけでもよく、純度や共存ガスの影響を受けないため精製する必要がない。このため、ポンベに充填された市販の水素、電気分解で得られる水素、燃料ガスの水蒸気改質法による改質ガスや部分燃焼法によるガス、あるいは各種工場から排出される水素含有オフガス等が利用できるので実用上も非常に有利である。なお、ガスエンジン等からの排ガス中には少量の水素が含まれているが、排ガスに元々含まれている水素量では本発明における脱硝に有効な量ではないため、さらに外部より添加することで本発明における所期の脱硝効果が得られる。

【0017】本発明で用いる銀／アルミナ触媒は、アルミナに銀を担持させてなる触媒である。その製造方法としてはアルミナに対して銀を均一に担持させ得る手法であれば特に限定ではなく、好ましくは含浸法や湿式混練法などが適用できる。その一例として含浸法の場合の一様相を述べると、銀を硝酸銀の水溶液又は酢酸塩、錯塩その他の形で溶解した水溶液とし、これに粉末状、粒状、顆粒状（含：球状）、ペレット（円筒型、環状型）状、タブレット（錠剤）状、或いはハニカム（モノリス体）状等のアルミナ又はアルミナ水和物を投入し浸して攪拌し、アルミナにそれら銀化合物を含浸させる。以降常法により乾燥させ、焼成することにより得られる。アルミナとしては、市販あるいは公知のアルミナ又はアルミナ水和物のほか、前記特願平10—198058号の触媒で用いられるアルミナも用いることができる。この点アルミナ触媒におけるアルミナについても同様である。ア

ルミナ触媒はそれらアルミナ又はアルミナ水和物を焼成することにより製造する。

【0018】アルミナに対する銀の担持量は、アルミナに対して0.1~10wt%の範囲であり、より好ましくは0.8~9.0wt%の範囲である。銀の担持量が0.1wt%を下回る場合にもなお有効であるが、その分触媒効果は減少する。それらの各担持量が10wt%程度を上回る場合にも同様に有効な触媒効果が得られるが、銀を10wt%程度まで担持させていれば所期の触媒効果が得られるのでコスト等の面からしても上限10wt%程度で十分である。もちろん、上記範囲0.1~10wt%の前後としても差し支えない。触媒をモノリス体として使用する場合には上記に準じた銀を担持させる。

【0019】本触媒の使用形態としては粉末状、粒状、顆粒状（含：球状）、ペレット（円筒型、環状型）状、タブレット（錠剤）状、或いはハニカム（モノリス体）状等適宜の形状として使用される。ただ、本発明ではこれらにNO_x含有排ガスを通す必要があるため、触媒の形態が粉末状の場合には、これを充填した触媒層（例えば網目状板体や多孔板間に充填した触媒層）から逸散しないようするため、所定粒度範囲に整粒するか又は造粒し、或いは加圧成形や押出し成形して用いるのが望ましい。このうち押出し成形の場合には適宜所定長さに切断してペレット化して使用される。この点は本発明で用いるアルミナ触媒の場合についても同様である。

【0020】また、ハニカム状の形態はさらに好ましい使用態様である。ハニカム（モノリス体）状については、（1）触媒を必要に応じバインダー等とともに押し出し成形してハニカム状とする、（2）触媒を例えばセラミックハニカムに担持させる等の態様で製造される。この場合、ハニカム状触媒におけるハニカム基材としてはコージェライト等のセラミック又は金属を用いることができ、該金属としては好ましくはステンレス鋼製や鉄—アルミニウム—クロム系合金製のものが用いられる。この点は本発明でアルミナ触媒を用いる場合についても同様である。

【0021】図1は本発明を実施する装置態様例を示す図である。図1中、Aは被処理排ガス及び水素（水素含有ガス）導入管、Bは脱硝触媒層（反応管）、Cは処理済み排ガスの導出管であり、矢印（→）は排ガスの流れ方向である。脱硝触媒は、図1のような装置態様とは限

らず、排ガス流に対して配置し得る態様であれば各種装置態様で使用される。ハニカム状の脱硝触媒を図1のような触媒層にセットするにはその断面開口が排ガスの流れ方向に向くように配置される。

【0022】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明をさらに詳しく説明するが、本発明が実施例に限定されることはもちろんある。銀／アルミナ触媒及びアルミナ触媒を下記のとおりに調製し、銀／アルミナ触媒及びアルミナ触媒について各種水素添加効果を試験した。

【0023】《実施例1》

〈触媒調製1：銀／アルミナ触媒〉アルミナとしては市販の高純度アルミナ水和物（ベーマイト）を用いた。一方、硝酸銀3.15gを蒸留水150mLに溶解して硝酸銀の水溶液を調製した。この水溶液に該アルミナ水和物粉末13.6gを混合して10分間攪拌した。この場合、該水溶液中の銀量としては、焼成後の全触媒重量に対して2wt%となるようにした。その後、磁製皿に移して、恒温器中で、温度120°Cにおいて6時間乾燥させ過剰な水分を蒸発させた後、電気炉中、温度600°Cで空気中で3時間焼成し、粉状固体を得た。次いで、以上で得た粉状固体をプレス成形によりペレットに成形した後、粉碎し、粒径が355μm~710μmの範囲の粒状となるように整粒した。

【0024】〈水素添加効果試験1〉触媒調製1で得た触媒について以下の方法で水素添加効果を試験した。該触媒を4.5mL計りとり、常圧流通式反応装置における反応管内径10mmの反応管中に充填し、下記試験条件で実施した。炭化水素還元剤として、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、イソブタンを用いた。また比較例1として、H₂を添加しない点を除き、同様にして試験した。

試験条件：SV=44, 000h⁻¹、反応温度=300°Cから600°Cまでの範囲、被処理ガスの組成（容量、以下同じ）：NO=91ppm、炭化水素（CH₄換算）=270ppm、H₂O=9.1%、O₂=9.1%、H₂=455ppm、He=バランス。

【0025】ここでNO_x転化率とは、処理前のNO_x濃度をX、処理後のNO_x濃度をYとし、下記式（1）によって算出したものである。この点、後記実施例におけるNO_x転化率についても同じである。

【数 1】

$$\text{NO}_x \text{ 転化率 (\%)} = \frac{X - Y}{X} \times 100 \quad (1)$$

【0026】図2は水素添加効果試験1の結果を示す図である。図2のとおり、水素を添加しない場合すなわち比較例1では、470~600°Cという高温度域で有効であるが、その有効温度範囲は狭く、450°C以下では

殆んど効果はなく、NO_x転化率のピークも510°C前後で46%程度であることが分かる。これに対して、水素を添加した場合すなわち実施例1では、有効温度がより低温域まで広がり、広い温度域で高いNO_x転化率を

示している。300°Cという低温でもNO_x転化率20%という効果が得られる。NO_x転化率のピークも490°C前後で53%程度の値を示し、600°Cという高温においてもNO_x転化率20%の値を示している。

【0027】表1は還元剤の種類毎の結果である。水素を添加した場合すなわち実施例1では、水素を添加しない場合すなわち比較例1に比べて、低温域でのNO_x転化率が格段に改善されていることが分かる。例えば還元剤としてエタンを用いた場合、比較例1においては、35

0°Cでは4.5%、400°Cで6.4%、450°Cでも11.1%のNO_x転化率に過ぎない。これに対して、実施例1においては、350°Cで14.7%、400°Cで19.0%、450°Cで24.7%、500°Cで31.3%、550°Cで28.8%、600°Cで10.6%というNO_x転化率を示し、このような低温域においてもNO_xが有効に除去されている。

【0028】

【表 1】

銅／アルミナ触媒の水素添加脱硝反応における各種還元剤の効果

還元剤	H ₂ 濃度 ppm	NO _x 転化率(%)						
		350°C	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C	
実施例 1	エタン 136ppm	455	14.7	19.0	24.2	30.5	28.2	14.2
	エチレン 136ppm	455	11.8	18.8	24.7	31.3	28.8	10.6
	プロパン 91ppm	455	28.3	38.4	50.5	52.3	32.1	14.8
	プロピレン 91ppm	455	25.8	36.8	47.8	46.7	31.1	14.8
	イソブタン 68ppm	455	17.9	27.2	37.7	39.7	24.3	11.3
比較例 1	エタン 136ppm	0	4.5	6.4	11.1	35.7	29.4	15.6
	エチレン 136ppm	0	—	2.1	8.2	28.5	23.7	13.2
	プロパン 91ppm	0	—	2.0	8.3	45.9	35.2	17.4
	プロピレン 91ppm	0	—	8.0	30.5	47.3	33.9	17.3
	イソブタン 68ppm	0	6.0	11.5	27.7	41.2	27.2	13.5

【0029】《実施例2》

〈触媒調製2：アルミナ触媒〉前記市販の高純度アルミニナ水和物（ベーマイト）粉末を電気炉中、温度600°Cで空気中で3時間焼成し、プレス成形によりペレットに成形した後、粉碎し、粒径が355μm～710μmの範囲の粒状となるよう整粒した。

【0030】〈水素添加効果試験2〉触媒調製2で得たアルミナ触媒について水素添加効果を試験した。該触媒を4.5mL計りとり、常圧流通式反応装置における反応管内径10mmの反応管中に充填し、下記試験条件で実施した。比較例2として、H₂を添加しない点を除き、同様にして試験した。

試験条件：SV=44, 000h⁻¹、400°Cから700°Cまでの範囲、被処理ガスの組成：NO=91ppm、炭化水素（CH₄換算）=270ppm、H₂O=9.1%、O₂=9.1%、H₂=455ppm、He=バランス。

バランス。

【0031】図3は水素添加効果試験2の結果を示す図であり、そのうち幾つかの例を表2に示している。図3のとおり、水素を添加しない場合すなわち比較例2では、520～700°Cという高温度域で有効であるが、500°C以下では殆んど効果はない。NO_x転化率のピークも570°C前後で48%程度であることが分かる。これに対して、水素を添加した場合すなわち実施例2では、有効温度がより低温域まで広がり、広い温度域で高いNO_x転化率を示している。470°Cという低温でもNO_x浄化率20%という効果が得られる。NO_x転化率のピークも550°C前後で66%程度の値を示し、670°Cという高温でもNO_x浄化率20%程度を示している。

【0032】

【表 2】

アルミナ触媒の脱硝反応における水素添加効果

H ₂ 濃度 ppm	NO _x 転化率(%)					
	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C	650°C
実施例 2 455	5.2	12.3	41.6	86.0	47.4	25.2
比較例 2 0	—	—	8.7	45.0	44.9	22.7

【0033】《実施例3》

〈水素添加効果試験3：水素添加量の影響〉触媒調製1で得た触媒について水素添加量の如何による効果を試験した。該触媒を4.5mL計りとり、常圧流通式反応装置における反応管内径10mmの反応管中に充填し、下記試験条件で実施した。水素添加量0ppmの場合が比較例3である。

試験条件：SV=44, 000h⁻¹、温度=300～600°C、被処理ガスの組成：NO=91ppm、炭化水素（プロパン）=91ppm、H₂O=9.1%、O₂=9.1%、H₂=0～1, 818ppm、He=バランス。

00°C、被処理ガスの組成：NO=91ppm、炭化水素（プロパン）=91ppm、H₂O=9.1%、O₂=9.1%、H₂=0～1, 818ppm、He=バランス。

【0034】表3は、水素添加効果試験3において、水素添加量0ppm（比較例3）、455ppm、909ppm、1,818ppmの各添加量について、300°C、350°C、400°C、450°C、500°C、550°C

℃及び600℃の各温度におけるNO_x転化率を示している。表3のとおり、実施例3でのNO_x転化率は、300～450℃の範囲では、水素添加量を増加するに従い增加する傾向を示している。一方、500～600℃の範囲では、水素添加量を増加するに従い幾分低下する傾向を示しているが、水素添加量0 ppm（比較例3）

の場合と対比すると明らかなどおり、500℃以下においては、水素を添加することにより何れの温度でも所期の効果が得られることを示している。

【0035】

【表 3】

銀／アルミナ触媒の脱硝反応における水素濃度効果

	H ₂ 濃度 ppm	NO _x 転化率(%)						
		300℃	350℃	400℃	450℃	500℃	550℃	600℃
実施例 3	1818	30.7	40.9	58.5	59.9	51.3	30.4	13.4
	909	25.3	37.5	50.5	58.8	53.7	32.0	14.4
	455	20.2	28.3	38.4	50.5	52.3	32.2	14.8
比較例 3	0	—	—	—	2.0	8.8	45.8	35.2
								17.4

【0036】図4は、450℃における水素添加効果試験3の結果を示す図である。図4のとおり、NO_x転化率は水素の添加量を増加するに従い急激に増加し、水素添加量500 ppmでNO_x転化率50%前後、水素添加量600 ppmでNO_x転化率60%前後に達し、以後このNO_x転化率を維持している。この事実からして、例えば450℃においては、水素添加量を500 ppmに維持すれば常時NO_x転化率50%前後を達成でき、また水素添加量を600 ppmに維持すれば常時60%前後のNO_x転化率を達成できることが明らかである。

【0037】《実施例4》

〈水素添加効果試験4：空間速度の影響〉触媒調製1で得た触媒について水素添加効果に対する空間速度の影響を試験した。該触媒を4.5 mL計りとり、常圧流通式反応装置における反応管内径10 mmの反応管中に充填し、下記試験条件で実施した。

試験条件：SV=2,000～150,000 h⁻¹、温度=300～600℃、被処理ガスの組成：NO=91 ppm、炭化水素（プロパン）=91 ppm、H₂O=9.1%、O₂=9.1%、H₂=455 ppm、He=バランス。

【0038】表4は、水素添加効果試験4において、水素添加量0 ppmと455 ppmの各添加量の場合について、SV=44,000 h⁻¹、88,000 h⁻¹及び132,000 h⁻¹の各空間速度における、300℃、350℃、400℃、450℃、500℃、550℃及び600℃の各温度におけるNO_x転化率を示している。表4のとおり、実施例4におけるNO_x転化率は、450℃程度までは空間速度を増加するに従い減少する傾向はあるが、500℃程度以上では空間速度の影響は殆んどないか、その増加に伴い反って増加している。例えばSV=132,000 h⁻¹という過酷な条件下においても、例えば400℃で27.5%、450℃で37.8%、500℃で47.2%、550℃で58.0%、600℃で19.3%というように有効なNO_x転化率を示している。これに対して、水素添加量0 ppmすなわち比較例4の場合は、NO_x転化効果は、300～400℃の低温域では何れの空間速度でも認められないか、殆んど認められない。また、450℃以上においても、NO_x転化率は、実施例4に比べて格段に劣り、しかも空間速度を増加するに従い低下している。

【0039】

【表 4】

銀／アルミナ触媒の脱硝反応における水素添加効果(空間速度への影響)

	空間速度 h ⁻¹	H ₂ 濃度 ppm	NO _x 転化率(%)						
			300℃	350℃	400℃	450℃	500℃	550℃	600℃
実施例 4	132000	455	14.0	18.5	27.5	37.8	47.2	58.0	19.3
	88000	455	17.8	26.5	39.6	45.5	58.8	58.1	19.5
	44000	455	20.2	28.3	38.4	50.5	52.3	52.2	14.6
比較例 4	132000	0	—	—	0.0	0.0	2.1	25.2	18.1
	88000	0	—	—	3.0	5.1	22.5	33.4	19.5
	44000	0	—	—	2.0	8.8	45.8	35.2	17.4

【0040】図5は、500℃における水素添加効果試験4の結果を示す図である。図5のとおり、水素を添加した場合すなわち実施例4では、NO_x転化率はSV=30,000 h⁻¹以上でも殆んど変化がなく、50%前後のNO_x転化率を示している。これに対して、水素を添加しない場合すなわち比較例4では、NO_x転化率はSV=30,000 h⁻¹程度から急激に低下しあり、SV=135,000 h⁻¹でのNO_x転化率は殆んど零になってしまふ。

【0041】

【発明の効果】本発明によれば、銀／アルミナ触媒又はアルミナ触媒により酸素を含むNO_x含有排ガスを浄化するに際して、排ガス中に水素を添加することにより、活性温度域を大きく低温側にシフトさせることができるだけでなく、300～600℃というような幅広い温度範囲で炭化水素による還元脱硝を有効に行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施する装置態様例を示す図。

【図2】水素添加効果試験1の結果を示す図（銀／アルミナ触媒）。

【図3】水素添加効果試験2の結果を示す図（アルミナ触媒）。

【図4】水素添加効果試験3の結果を示す図（水素濃度の影響、450°C）。

【図5】水素添加効果試験4の結果を示す図（空間速度の影響、500°C）。

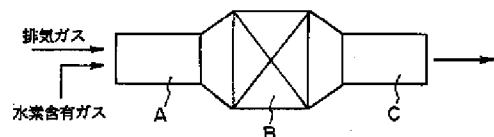
【符号の説明】

A 排ガス及び水素導入管

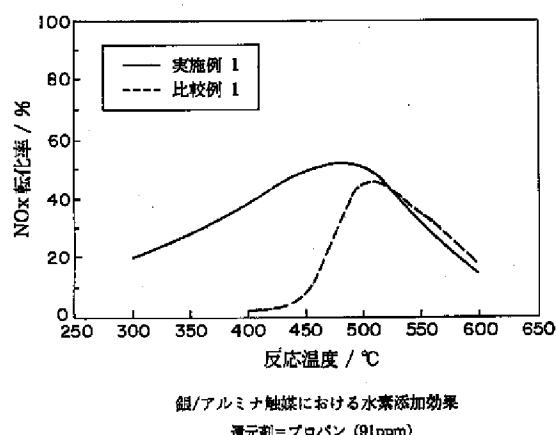
B 脱硝触媒層（反応管）

C 処理済み排ガスの導出管

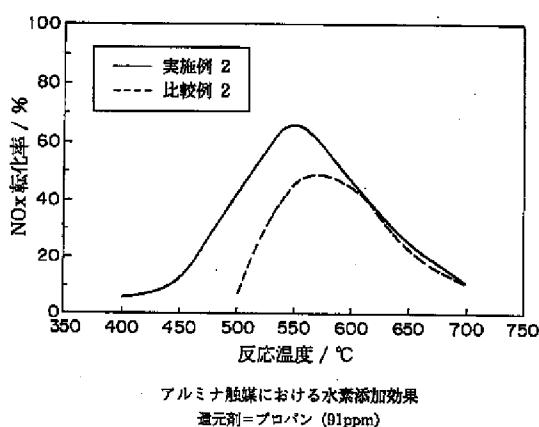
【図1】



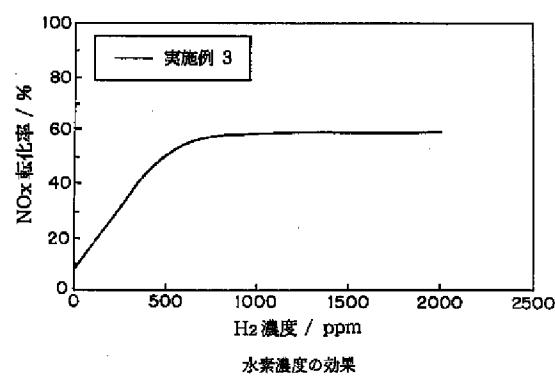
【図2】



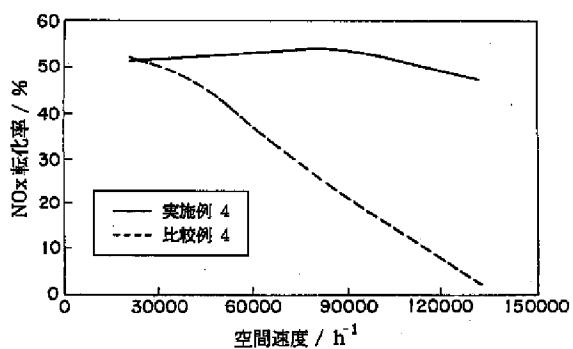
【図3】



【図4】



【図 5】



水素添加による高い空間速度での脱硝性能の向上
実施例 4 = 水素添加、比較例 4 = 水素無添加

フロントページの続き

F ターム(参考) 3G091 AA12 AA19 AB05 BA04 BA14
BA39 CA18 CA19 FB10 GA01
GA02 GA06 GB01W GB05W
GB10W GB16W
4D048 AA06 AB02 AC01 BA03X
BA34X BA41X BB01 CC38
DA03 DA06
4G069 AA03 BA01A BA01B BC32A
BC32B CA03 CA08 CA13
DA06 EA01Y EB18Y